



TITLE:

Acceleration of Electrochemical Reactions in
Confined Nanospaces Caused by Surface-
Induced Phase Transition(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Koyama, Akira

CITATION:

Koyama, Akira. Acceleration of Electrochemical Reactions in Confined Nanospaces
Caused by Surface-Induced Phase Transition. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20364>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	小山 輝
論文題目	Acceleration of Electrochemical Reactions in Confined Nanospaces Caused by Surface-Induced Phase Transition（表面誘起相転移の発現に基づく拘束空間での電気化学反応の高速化）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、固体表面近傍に形成される局所液体構造形成に立脚した電気化学反応の制御を目指し、主に水溶液中での表面誘起相転移の発現に基づいた、ナノポーラス電極における反応の高速化に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論および4章で構成されている。</p> <p>第1章では、孔径が4 nm、15 nm、30 nmの疎水性ポーラスシリコン電極への白金析出をモデルとして、表面誘起相転移が発現する細孔への物質供給について評価を行っている。白金の置換析出を行う際に測定される浸漬電位の特徴的な経時変化に独自の解釈を与え、白金錯イオンのサイズおよび孔径が物質供給の速さに与える影響を評価した。細孔内で表面誘起相転移が発現するよう孔径を数ナノメートルまで小さくしたときまた水との親和性が低い低電荷密度の白金錯イオンを使用したとき、白金錯イオンが高速で細孔内に供給され、析出反応が短時間で完了することが確認された。また細孔への物質供給は、濃度勾配による拡散を凌駕する速度で進行することが示唆された。この起源を、表面誘起相転移の発現に関わる孔壁- 溶質（白金錯イオン）間の長距離性引力相互作用によるものとして説明した。</p> <p>第2章では、二次電池用金属亜鉛負極の充電過程にて問題とされる亜鉛のデンドライト成長を抑制することを目的とし、孔径3 nmの疎水性ポーラスシリコン電極に対する亜鉛電解析出について評価を行っている。表面誘起相転移の起源は疎水効果であり、水溶液系では溶質の疎水性が十分高いときに相転移が発現する。多価カルボン酸を亜鉛イオンに対する配位子として使用し、溶液のpHを調整することで溶存する亜鉛錯イオンの価数を制御したところ、最も疎水的に振る舞うゼロ価の錯体が最多となる溶液中にて、亜鉛が細孔内で優先的に析出した。このとき、デンドライト成長が優勢となる拡散律速条件下で電解析出を行うにもかかわらずその間ポーラス層の外部ではデンドライト成長が抑制されることが分かった。このような挙動は、異なるいくつかの多価カルボン酸を配位子とする場合について確認された。一方、同じ溶液であっても、より大きな孔径20 nmの疎水性ポーラスシリコン電極を使用した場合は容易にデンドライト成長が進行した。孔径の拡大は、一般的に細孔内への拡散を容易にすると考えられているが、表面誘起相転移の観点に立てば、孔径の拡大は高濃縮相の重なりが起り難くなるため、長距離性引力相互作用の影響を受けにくい点で不利である。以上をもって、表面誘起相転移を起源とする細孔への高速物質供給がデンドライト成長の抑制に寄与し得ることが確かめられた。</p> <p>第3章では細孔内の液体状態に焦点を当て、相転移が発現した疎水性細孔内のpHについて調べている。ここでは、疎水性カチオンとして代表的な種々の第4級アンモニウムカチオンを含む水溶液を疎水性ポーラスシリコンに浸透させ、シリコンの酸化反応とプロトンの還元反応の混成電位によって決定される浸漬電位を測定した。その結</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	小山 輝
<p>果、イオンサイズが大きく、より疎水的なカチオンを含む溶液ほど卑な電位を示し、細孔内の pH が上昇していることが示唆された。また、多孔度が周期的変化もつるゲート型ポーラスシリコンを用いて反射スペクトルの測定したところ、カチオンサイズが大きい場合はシリコンが化学溶解し、多孔度が上昇することがわかり、このことは局所的な pH 上昇を支持する結果であった。pH 上昇の原因は、細孔内での電気的中性を保持するため、過剰に浸透するカチオンと共に OH^- も細孔内で増加することにあると考察した。また、pH が変化する速度についても議論を行った。ポーラスシリコンを水溶液に浸漬してから最終電位に到達するまでの時間や、反射スペクトルに現れる固有の共鳴反射ピークが消失する時間を比較したところ、カチオンの疎水性が高くなるとともにその時間は短くなり、疎水性細孔への疎水性カチオンの高速物質供給が pH 上昇速度にも反映されることが確かめられた。</p> <p>第 4 章では、単一表面近傍の液体状態に焦点を当て、絶縁体基板表面に沿って成長する導電性高分子薄膜について研究を行っている。それぞれ疎水性と親水性を示す表面が共存する絶縁体表面に対して垂直に接触させた棒状電極上にて、ピロールをモノマーとしたポリピロールの電解重合を行った。その結果、電極との接触箇所から疎水性表面のみに沿って二次元的にかつ選択的にポリピロールが成長し、薄膜が形成されることが分かった。また、ポリピロール薄膜は両者の境界を認識して成長することが確認された。これらの結果より、疎水性を示すモノマーが疎水効果に基づいて疎水性表面近傍に濃縮され局所的に高濃度となることで、導電性高分子薄膜の成長方向および形状が決定されることが示された。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固体表面近傍に形成される局所液体構造形成に立脚した電気化学反応の制御を目指し、主に水溶液中での表面誘起相転移の発現に基づいた反応の高速化に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論および4章で構成されている。

第1章および第2章では、表面誘起相転移の発現に伴う長距離性の引力相互作用が、疎水性ナノポーラスシリコン電極への金属電解析出反応に与える影響について調べている。ナノ細孔内で表面誘起相転移が発現するよう孔径を数ナノメートルまで小さくしたときまた疎水的に振る舞う反応種を使用したとき、濃度勾配に基づく拡散を凌駕する速度でナノ細孔への物質供給が行われることを明らかにしている。また、この効果がナノ細孔内での析出反応を促進させることを見出し、優先的な孔充填に依拠した、亜鉛の電解析出におけるデンドライト成長の抑制に成功している。これらの研究により、従来困難とされていたナノ細孔内での電気化学反応の高速化を可能にする指針を得ている。

第3章では、ナノ細孔内の液体状態自体に焦点を当て、表面誘起相転移が発現した疎水性ナノポーラスシリコン内のpHについて調べている。疎水的なカチオンが水溶液中に十分に存在するとき疎水性ナノ細孔内のpHがバルク溶液中よりも大幅に上昇することを、電気化学測定および光学測定より明らかにしている。またpHの上昇速度を、表面誘起相転移に基づいた系の設計により制御できることを見出しており、局所的なpHを制御する新たな指針を得ている。

第4章では、単一表面近傍の液体状態に焦点を当て、絶縁体基板表面に沿って成長する導電性高分子薄膜について研究を行っている。電解重合において基板表面の疎水性領域のみを認識して薄膜が成長することを見出しており、疎水性表面近傍における疎水性モノマーの濃縮が、重合物の形状を決定する大きな要因になることを示している。

以上、本論文では、表面誘起相転移に基づく疎水性溶質の濃縮と、それに関わる長距離性引力相互作用が、ナノ細孔内および単一表面上における電気化学反応の高速化に寄与することを、種々の反応系における調査から明らかにしている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。